

# Patent <sup>[19]</sup>

[11] Patent Number: 05271487

[45] Date of Patent: Oct. 19, 1993

---

## [54] RESIN COMPOSITION

[21] Appl. No.: 04100692 JP04100692 JP

[22] Filed: Mar. 26, 1992

[51] Int. Cl.<sup>5</sup> C08L02302; C08K00300; C08K00702; C08L02318; C08L04500

## [57] ABSTRACT

**PURPOSE:** To provide a resin composition which has excellent elastic recovery and high tensile modules, heat resistance, chemical resistance, flame retardancy, etc., and can be suitably used as a molding material for industrial articles, automobile members, household electrical appliance members, films, etc.

**CONSTITUTION:** A resin composition which consists of 2-98wt.% cyclic olefin copolymer having repeating units derived from an -olefin and ones derived from a cyclic olefin and having a glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of 30°C or lower and 98-2wt.% inorganic filler and/or organic filler.

**COPYRIGHT:** (C)1993,JPO&apio

\* \* \* \* \*

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-271487

(43) 公開日 平成5年(1993)10月19日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 23/02	LCZ	7107-4J		
C 0 8 K 3/00	KDY	7242-4J		
7/02	KFT	7242-4J		
C 0 8 L 23/18				
45/00	LKB	7921-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全12頁)

(21) 出願番号 特願平4-100692

(22) 出願日 平成4年(1992)3月26日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 後藤 康博

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 前澤 浩士

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 松本 淳一

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 喜平

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 優れた弾性回復性に加えて高い引張弾性率、耐熱性、耐薬品性、難燃性等を有し、工業用品、自動車用部材、家電用部材、フィルム等の成形材料として好適に使用することができる樹脂組成物を提供する。

【構成】  $\alpha$ -オレフィンに由来する繰返し単位と環状オレフィンに由来する繰返し単位とを有しガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が30℃以下である環状オレフィン系共重合体2~98重量%と、無機充填剤及び/又は有機充填剤98~2重量%とからなる樹脂組成物とする。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\alpha$ -オレフィンに由来する繰返し単位と環状オレフィンに由来する繰返し単位とを有しガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が30℃以下である環状オレフィン系共重合体2～98重量%と、無機充填剤及び/又は有機充填剤98～2重量%とからなることを特徴とする樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

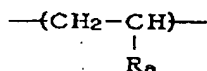
## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、 $\alpha$ -オレフィン・環状オレフィン系共重合体を含有する樹脂組成物に関し、さらに詳述すると、弾性回復性に加えて引張弾性率、耐熱性、耐薬品性、難燃性等の物性を有し、工業用品、自動車用部材、家電用部材、フィルム等の成形材料として好適に使用することができる樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、ポリオレフィン系樹脂としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂が工業分野、家庭分野を問わず広く使用されている。しかし、これらのポリオレフィン系樹脂は結晶性の高いものが多く、機械的性質、耐溶剤性、電気特性等には優れているものの、軟質ポリ塩化ビニル樹脂等が持つような弾性回復性に欠けるため、引張応力を受けたときにネッキングが発生し、永久歪が残るものであった。

【0003】これに対し、本発明者らのグループは、 $\alpha$ -オレフィンと特定の環状オレフィンとを共重合した共重合体からなる成形品が優れた弾性回復性を有することを先に見出した(特願平3-99839号)。しかし、用途によっては、弾性回復性を維持したままさらに高い引張弾性率が要求される場合、着色した樹脂が要求される場合、さらには電気伝導性等の別な機能、性能を要求\*



(式[X]中、R<sup>a</sup>は水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示す。)で表わされる繰返し単位を与えるものが挙げられる。

【0008】上記一般式[X]で示される繰返し単位において、R<sup>a</sup>は水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示している。ここで、炭素数1～20の炭化水素基として、具体的には、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、イソブチル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-オクタ

2

\*される場合もある。また、環状オレフィン共重合体に無機充填剤又は有機充填剤を配合した組成物が知られているが、この組成物は三成分系であること及び得られる成形体が高剛性であることから、用途が限定されるものである。

【0004】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、優れた弾性回復性に加え、引張弾性率、耐熱性、耐薬品性、難燃性等の物性を有する樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、特定のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有する特定構造の環状オレフィン系共重合体に無機充填剤又は有機充填剤を配合した場合、上記要求を満足する樹脂組成物が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0006】すなわち、本発明は、 $\alpha$ -オレフィンに由来する繰返し単位と環状オレフィンに由来する繰返し単位とを有しガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が30℃以下である環状オレフィン系共重合体2～98重量%と、無機充填剤又は有機充填剤98～2重量%とからなることを特徴とする樹脂組成物を提供する。

【0007】以下、本発明につき更に詳しく説明する。まず、各成分について詳述する。

## 環状オレフィン系共重合体

環状オレフィン系共重合体としては、 $\alpha$ -オレフィンに由来する繰返し単位と環状オレフィンに由来する繰返し単位とを有し、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が30℃以下のものを用いる。ここで、上記 $\alpha$ -オレフィンとしては、必ずしも限定されないが、例えば下記一般式[X]

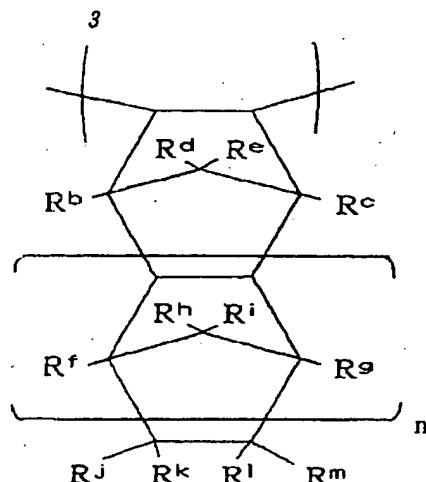
## 【化1】

... [X]

デシル基等を挙げることができる。また、一般式[X]で示される繰返し単位を与える $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-エイコセン等を挙げることができる。

【0009】また、前記環状オレフィンとしては、必ずしも限定されないが、例えば下記一般式[Y]

## 【化2】



... [Y]

(式 [Y] 中、 $R^1 \sim R^8$  はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又はハロゲン原子、酸素原子若しくは窒素原子を含む置換基を示し、 $n$  は 0 以上の整数を示す。 $R^1$  又は  $R^2$  と  $R^1$  又は  $R^2$  とは互いに環を形成してもよい。また、 $R^3 \sim R^8$  はそれぞれ互いに同一でも異なってもよい。) で表わされる繰り返し単位を与えるものが挙げられる。

【0010】上記一般式 [Y] で表わされる繰り返し単位において、 $R^1 \sim R^8$  は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又はハロゲン原子、酸素原子若しくは窒素原子を含む置換基を示している。ここで、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基として、具体的には、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、ヘキシル基等の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基等の炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基等の炭素数 1 ~ 20 のアルキリデン基、ビニル基、アリル基等の炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基等を挙げることができる。但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$  はアルキリデン基を除く。なお、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  のいずれかがアルキリデン基の場合、それが結合している炭素原子は他の置換基を有さない。

【0011】また、ハロゲン原子を含む置換基として具体的には、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン基、クロロメチル基、ブロモメチル基、クロロエチル基等の炭素数 1 ~ 20 のハロゲン置換アルキル基等を挙げることができる。酸素原子を含む置換基として具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。窒素原子を含む置換基として具体的には、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基やシアノ基等を挙げることができる。

【0012】一般式 [Y] で示される繰り返し単位を与える環状オレフィンの具体例としては、例えば、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 5, 6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチリデン-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 5-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 2-ジヒドロシクロペンタジエン、5-クロロノルボルネン、5, 5-ジクロロノルボルネン、5-フルオロノルボルネン、5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5, 6-ジカルボキシノルボルネンアンハイドレー

ト、5-ジメチルアミノノルボルネン、5-シアノノルボルネン等を挙げることができる。これらの中では、ノルボルネン又はその誘導体が特に好ましい。

【0013】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、基本的には、上述したような $\alpha$ -オレフィンと環状オレフィンとを共重合してなるものであるが、本発明の目的を損なわない範囲で、これら必須の2成分の他に、必要に応じて他の共重合可能な不飽和単量体成分を用いてもよい。このような任意に共重合されてもよい不飽和単量体として、具体的には、①前記した $\alpha$ -オレフィン成分のうち、先に使用されていないもの、②前記した環状オレフィン成分のうち、先に使用されていないもの、③ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン等の環状ジエン類、④ブタジエン、イソプレン、1,5-ヘキサジエン等の鎖状ジエン類、⑤シクロペンテン、シクロヘプテン等の単環オレフィン類等が挙げられる。

【0014】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、 $\alpha$ -オレフィン単位の含有率[x]及び環状オレフィン単位の含有率[y]が、[x]が80~99.9モル%に対し[y]が20~0.1モル%、特に[x]が82~99.5モル%に対し[y]が18~0.5モル%、中でも[x]が85~98モル%に対し[y]が15~2モル%であることが好ましい。 $\alpha$ -オレフィン単位の含有率[x]が80モル%未満であると、共重合体のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)、引張弾性率が高くなり、得られるフィルム、シートの弾性回復性や型物成形品の耐衝撃性、弾力性が不十分になることがある。一方、環状オレフィン単位の含有率[y]が0.1モル%未満であると、共重合体の結晶性が高くなり、弾性回復性等の環状オレフィン成分の導入効果が不十分となる。

【0015】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体としては、 $\alpha$ -オレフィン単位と環状オレフィン単位とが直鎖状に配列した実質上線状の共重合体であり、ゲル状架橋構造を有さないものであることが好ましい。ゲル状架橋構造を有さないことは、共重合体が135℃のデカリン中に完全に溶解することによって確認できる。

【0016】また、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度[ $\eta$ ]が0.01~20dl/gであることが好ましい。極限粘度[ $\eta$ ]が0.01dl/g未満であると強度が著しく低下することがあり、20dl/gを超えると成形性が著しく悪くなることもある。より好ましい極限粘度[ $\eta$ ]は0.05~10dl/gである。

【0017】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体の分子量は特に制限されるものではないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)【ポリエチレン換算】によって測定した重量平均分子量M<sub>w</sub>が1,000~2,000,000、特に5,000~1,000,000、数平均分子量M<sub>n</sub>が500~1,000,000、特に2,000~800,000であり、分子

量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が1.3~4、特に1.4~3であることが好ましい。分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が4より大きくなると低分子量体の含有量が多くなり、成形品のべたつきの原因となることがある。

【0018】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が30℃未満であることが必要である。このような共重合体を用いれば、低温で好適に使用することができるフィルム、シート、型物成形品等が得られる。より好ましいガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は-30~20℃、特に-30~15℃である。この場合、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、単量体の種類、組成を変更することによりガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を任意に制御することができ、目的とする用途、使用される温度等に応じてガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を任意に変えることができる。

【0019】また、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、X線回折法により測定した結晶化度が0~40%であることが好ましい。結晶化度が40%を超えると、弾性回復性、透明性が低下することがある。より好ましい結晶化度は0~30%、特に0~25%である。

【0020】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、引張弾性率が3,000Kg/cm<sup>2</sup>未満であることが望ましい。引張弾性率が3,000Kg/cm<sup>2</sup>以上であると、例えば本発明組成物で包装用フィルムを形成した場合、包装時に多大のエネルギーが必要になると共に、被包装物品の形状に適合した美しい包装が困難となることがある。また、型物成形品を形成した場合、耐衝撃性が不十分になることがある。より好ましい引張弾性率は50~2,000Kg/cm<sup>2</sup>である。

【0021】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、弾性回復率が20%以上であることが好ましい。弾性回復率が20%未満であると、例えば本発明組成物からなるフィルムで物品を包装した場合に、たるみが生じたり、保持力が低下したりすることがある。より好ましい弾性回復率は30%以上、特に40%以上である。なお、弾性回復率は、後述する実施例に記載の測定法で求めた値である。

【0022】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、DSC(昇温測定)によるブロードな融解ピークが90℃未満にあることが好ましい。DSC(昇温測定)によるシャープな融解ピークが90℃以上にあるような共重合体は、環状オレフィンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体の組成分布が広く、成形品の弾性回復性が不十分になることがある。なお、DSC(昇温測定)によるブロードな融解ピークは、10~85℃の範囲にあることがより好ましい。DSC(昇温測定)において、オレフィン系共重合体の融点(融解ピーク)はシャープにはみられず、特に低結晶化度のものにあつては、通常のポリエチレンの測定条件レベルではほとんどピークが出ない。

また、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、D

SC (降温測定) による結晶化ピークにおいて、メインピークの高温側に比較的小さな1個以上のサブピークを有するものであることが好ましい。前述した熱的性質の特徴により、前記成形品の物性を得ることができるとともに、成形温度範囲が広がるなど、成形品を安定して成形することができる。

【0023】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体としては、上述した範囲の物性を有するもののみからなる共重合体であってもよく、上記範囲外の物性を有する

\*する化合物

(C) 有機アルミニウム化合物

【0025】この場合、上記遷移金属化合物(A)としては、周期律表のIVB族、VB族、VIB族、VIIB族、VIII族に属する遷移金属を含む遷移金属化合物を使用することができる。上記遷移金属として、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、マンガン、ニッケル、パラジウム、白金等が好ましく、中でもジルコニウム、ハフニウム、チタン、ニッケル、パラジ